

## TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

Patent Number: JP11338183  
Publication date: 1999-12-10  
Inventor(s): SHIMIZU YASUMI;; AOKI KOJI  
Applicant(s): DAISO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11338183  
Application Number: JP19980143634 19980526  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner for electrophotography, electrostatic recording and magnetic recording which is hardly affected by environmental influences such as temp. and humidity and which enables continuous coping of voluminous originals in a stable and superior manner.

**SOLUTION:** A toner for electrophotography comprises toner particles (A) and substantially spherical crosslinked copolymeric org. fine particles (B) the average particulate diameter of which is 0.2  $\mu$ m or less, wherein the crosslinked copolymeric org. fine particles consisting of (1) 10-90 wt.% of di(meth)allyl phthalate and (2) 10-90 wt.% of a vinyl compd. other than di(meth)allyl phthalate are used as the crosslinked copolymeric org. fine particles (B).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-338183

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08  
9/087

G 0 3 G 9/08 3 7 2  
3 2 5  
3 7 5  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-143634

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月26日

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 清水 保美

兵庫県尼崎市大高洲町9番地ダイソー株式  
会社内

(72) 発明者 青木 宏二

兵庫県尼崎市大高洲町9番地ダイソー株式  
会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 温度湿度等の環境の影響を受けにくく、多枚数の連続複写を安定して良好に行なえる電子写真法、静電記録法、磁気記録法など用のトナーを得る。

【解決手段】 トナー粒子(A)、及び平均粒子径が0.2  $\mu$ m以下の実質的に球状の架橋共重合体有機微粒子(B)、からなる電子写真用トナーであり、該架橋共重合体有機微粒子(B)として (1) フタル酸ジ(メタ)アリル 10~90重量%、及び(2) フタル酸ジ(メタ)アリルを除くビニル化合物 10~90重量%からなる架橋共重合体有機微粒子を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子(A)及び平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の実質的に球状の架橋共重合体有機微粒子(B)からなる電子写真用トナーにおいて、該架橋共重合体有機微粒子(B)が(1)フタル酸ジ(メタ)アリル 10～90重量%、(2)フタル酸ジ(メタ)アリルを除くビニル化合物 10～90重量%からなる架橋共重合体有機微粒子であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 (1)フタル酸ジ(メタ)アリルがオルソフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、オルソフタル酸ジメタアリル、イソフタル酸ジメタアリル及びテレフタル酸ジメタアリルから選ばれた1種または2種以上のモノマーである請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 (2)フタル酸ジ(メタ)アリルを除くビニル化合物が、(2-a)酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基から選択された少なくとも1種の官能基を有するビニル化合物、及びまたは(2-b)酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基のいずれの官能基も有しないビニル化合物である請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 (2-b)酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基のいずれの官能基も有しないビニル化合物が、アルコールの炭素数1～8の(メタ)アクリル酸エステルである請求項3に記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 架橋共重合体有機微粒子(B)が乳化重合反応で製造され、その際非架橋樹脂粒子をシードとせず、架橋性モノマーである(1)フタル酸ジ(メタ)アリルを含むモノマーを重合反応初期から直接架橋共重合させた架橋共重合体有機微粒子であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 架橋共重合体有機微粒子(B)が乳化重合反応で製造され、水媒体を含む反応生成物を水から分離して得られるものである請求項1～5のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 架橋共重合体有機微粒子(B)が、水媒体を含む乳化重合反応生成物から水を分離して得られるものである架橋共重合体微粒子を、酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基のいずれかを含有する化合物と更に化学反応させて得られるものである請求項1～6のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 トナー粒子(A)及び平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の実質的に球状の架橋共重合体有機微粒子(B)からなる電子写真用トナーにおいて、更に無機微粒子(C)を含むものである請求項1～7のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項9】 無機微粒子(C)がシリカ微粒子である請求項1～8のいずれかに記載の電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などの記録方法に用いられるトナーの特性低下を防止したトナーに関する。詳しくは、本発明は、予め静電潜像担体上にトナー像を現像形成後、転写材上に転写させて画像を形成する、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーの特性低下を防止したトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、多数の電子写真法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体(感光体)上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材上にトナー画像を転写した後、定着して複写物を得る。また感光体上に電氣的潜像を形成させる工程では従来コロナ放電法が用いられて来たが、近年では環境保護の観点から感光体当接部材を用いたいわゆる接触帯電法といわれる一次帯電法に移行しつつある。

【0003】電子写真法あるいは静電記録法に適用される現像方法として、トナーとキヤリヤーからなる電子写真トナーを用い、トナーとキヤリヤー間の摩擦帯電によりトナーに電荷を付与し、このトナーにより感光体上の静電潜像を可視化するいわゆる二成分トナー法、及び磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させるいわゆる一成分トナー法が主たる方法として知られている。

【0004】感光体あるいは静電記録体上の可視化されたトナー像は転写工程で転写材に転写されるが、ここでも近年転写材当接部材を用いた接触転写方法といわれる転写プロセスに移行しつつある。いずれにおいてもその際感光体上に残った転写残トナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器にトナーは蓄えらる。クリーニング工程ではブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニングなどの方法が用いられている。しかし従来は約一万回以上と複写工程を続けるうちにこれらのクリーニング法では除去しきれないトナーが徐々に感光体等の表面に蓄積し、いわゆるクリーニング不良あるいはトナーファイルミグといった不都合を生じ、ひいては転写像の不良の発生が避けられなかった。またエコロジーの観点からトナーの有効活用という意味でも廃トナーの少ないシステムが望まれており、より転写効率の良いトナーが求められていた。

【0005】この様な現象を改善するためにトナー表面近傍に疎水処理したシリカ微粒子などの無機微粉体を設ける方法として特開昭46-5782、特開昭48-47345、特開昭48-47346等が開示されている。これらはトナーの流動性向上に対しある程度の効果は有するものの疎水処理の程度は必ずしも十分には達成され難いため特に高温、高湿下の環境下においては、感

光体上へのトナーの融着あるいはトナーの帯電能の低下が生じ、複写枚数が1〜2万枚を超えると複写画像の不良発生の原因になる欠点を有している。又、当接部材を用いる方法では、感光体にトナーが圧接されるため、無機微粉体を用いる場合には接触帯電部材や感光体に傷が生じ、該部材へのトナーの融着あるいはフィルミングの発生の原因となる傾向にあった。

【0006】無機微粒子に関する上記欠点を解決するため各種の有機重合体微粒子をトナーと混合させる方法が提案されている。例えば特公平2-3172ではアクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマー、含窒素付加重合性モノマー、重合性不飽和カルボン酸モノマーから選択される1種以上のモノマーを水媒体中で重合せしめた0.05〜5 $\mu$ mの球形重合体微粉末が、特開昭63-131149および特開平1-219846では特定のトナー表面に粒径未満の深さまで埋設させる事を特徴とする有機高分子物質が、特開平1-100563では表面自由エネルギー及びビッカース硬さがトナー粒子のそれよりも小さい球形有機微粒子が、特開平1-121861ではイオン架橋された特定のビニル系重合体トナーに対する有機微粒子が、特開平8-286422では特定の球形度を有するトナーに対するスチレン系樹脂微粒子などが挙げられる。

【0007】これらの有機微粒子は比較的軟質性であるため例えば二成分方式における鉄粉体等のキャリアーにおいて汚染が発生するだけでなく、高温高湿時あるいは低温低湿時におけるトナーの流動性や転写効率において十分な改善を与えるに至っていない。

【0008】これらの欠点を補う為比較的硬質な有機重合体微粒子として例えば特開平4-274442では磁性トナーに対するビッカース硬度が3-50Kg/mm<sup>2</sup>でかつ平均粒径が0.03-1.0 $\mu$ mである樹脂微粒子が、特開平4-328757ではメラミン系樹脂が、特開平6-11883では特定の架橋性有機微粒子が、特開平9-194593、特開平9-197705、特開平9-197706では有機質-無機質複合体粒子等が提案されている。

【0009】しかし上記特開平4-274442で例示されている有機微粒子を構成する架橋剤は、それまで当該分野で広く検討されている共役性のジビニル化合物、すなわちジビニルベンゼンであり、該架橋剤を用いた0.2 $\mu$ m領域の架橋共重合体微粒子を、少なくとも工業的に実用的な制約のもとで製造するに当たっては、架橋剤を少量しか含まない低密度に架橋されたものに制約され、その結果クリーニング性などの点でも更に改善が望まれていた。

【0010】特開平4-328757でのメラミン系樹脂微粉体は実質的に0.2 $\mu$ m以下の微粉体を得る技術が十分に確立されておらず、あえて得ようとする場合製造面で経済的な犠牲が大きい。一般にトナー粒子に対して該

粒子より小さい微粉体を混合してトナー特性を改善する際には定着性の低下などの副次的な悪影響の発生を回避する為バランスの範囲内で可能な限り少量の微粉体混合量で効果を発現させることが要求され、その為には微粉体単位重量当りのトナー表面に対する被覆効率を上げる為に可能な限り粒径が小さいことが必要とされ、そのため上記メラミン系樹脂微粉体は実用的範囲で得られる実体としてはトナー特性改善の為の性能バランスの点で限界を有する。

【0011】又上記特開平6-11883では非架橋樹脂粒子をシードにして架橋性モノマー成分を含有するモノマー成分をシード重合した架橋性有機微粒子に関するものであるが、このような製造方法で得られる微粒子はシード粒子を肥大させる事を必須としている為0.2 $\mu$ m以下の微粒子を製造する方法としては不適當であり、上記メラミン系樹脂微粉体と同様実用的観点から更に小粒径の架橋樹脂粒子による改善が望まれていた。

【0012】開示された他の架橋性有機微粒子に関しても製造技術上上記小粒径化の点で限界を有するか、および/もしくは架橋性モノマーの成分量を十分に増やすことが実質的に困難である為硬度の向上に限界を有するなど微粒子の製造技術の面で目標レベルの性能の微粒子を提供することが困難であった。

【0013】更に上記特開平9-194593、特開平9-197705、特開平9-197706での有機質・無機質複合体は、有機微粒子と無機微粒子の長所、欠点に対するバランス性に対してある程度の改善は見られるものの依然として無機微粒子の有する親水性に基づく欠点は十分には解決されておらず、又該微粒子の製造法に由来する経済性の観点からも実用性に乏しい。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は上記従来技術の問題点を解決した改善されたトナーを提供することにある。すなわちコロナ帯電法または接触部材法での一次帯電および転写プロセスにおいて、一成分トナーまたは二成分トナーによる現像方式におけるトナーとして、高温高湿下あるいは低温低湿下のいずれにおいても、感光体や帯電部材、あるいはクリーニング部材への汚染や破損を低減し、かつクリーニング性を向上させ、結果として多枚数の連続複写においても安定した良好な転写画像を与える改善されたトナーを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成する為本発明者等は研究を重ね、トナー粒子(A)及び平均粒径が0.2 $\mu$ m以下の実質的に球状の架橋共重合体有機微粒子(B)からなる電子写真用トナーにおいて、該架橋共重合体有機微粒子(B)が(1)フタル酸ジ(メタ)アリル 10〜90重量%、(2)フタル酸ジ(メタ)アリルを除くビニル化合物 10〜90重量%から

なる架橋共重合体有機微粒子であることを特徴とする電子写真用トナーが著しく良好な結果を与えることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明に係る電子写真トナーにおいては、流動性、帯電特性、転写特性、クリーニングに関する諸問題などがバランスよく改善され、多枚数の連続複写においても良好な転写画像を与えることが確認された。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下本発明を実施形態に基づきより詳細に説明する。本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)の成分であるフタル酸ジ(メタ)アリルは、フタル酸ジアリルおよびフタル酸ジメタアリルを意味する。フタル酸ジ(メタ)アリルは、オルソフタル酸ジアリル、メタフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、オルソフタル酸ジメタアリル、メタフタル酸ジメタアリル及びテレフタル酸ジメタアリルから選ばれた1種又は2種以上のモノマーであり、特にオルソフタル酸ジアリル、メタフタル酸ジアリル及びテレフタル酸ジアリルが好ましい。

【0017】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)における全モノマーに占めるフタル酸ジ(メタ)アリルの量は10~90重量%、好ましくは15~80重量%、更に好ましくは20~80重量%の範囲が適当である。フタル酸ジ(メタ)アリル(1)の量が10重量%未満では架橋密度が不十分なため、高温時の融着性が生じるか、或いは室温での粘着性が生じ実用的に粉体としての取扱いが困難となるばかりでなく、本発明のトナーの改善効果が有効に発現しなくなる。フタル酸ジ(メタ)アリル(1)の量が90重量%を越えると微粒子製造の際の重合反応がきわめて遅くなり、多量の開始剤を必要とするなど実用的ではない。

【0018】フタル酸ジ(メタ)アリルを除くビニル化合物(2)は、(2-a)酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基から選択された少なくとも1種の官能基を有するビニル化合物、および/または(2-b)酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基のいずれの官能基も有しないビニル化合物であってよい。

【0019】酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基から選択された少なくとも1種の官能基を有するビニル化合物(2-a)としては、(2-a-i)酸基を有するビニル化合物および該ビニル化合物の酸無水物もしくは塩、(2-a-ii)アミノ基を有するビニル化合物、および(2-a-iii)水酸基を有するビニル化合物が挙げられる。

【0020】酸基を有するビニル化合物および該ビニル化合物の酸無水物もしくは塩(2-a-i)として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸、フタル酸モノ(メタ)アリルエステル、マレイン酸モノ(メタ)アリルエステル、フマル

酸モノ(メタ)アリルエステル又はこれらの酸無水物もしくは塩、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸又はこれらの塩、ビニルホスホン酸、アシッドホスホキシルエチル(メタ)アクリレートなどの不飽和リン酸などに代表される、カルボキシル基、スルホン酸基又はリン酸基を有するビニル化合物および該ビニル化合物の酸無水物もしくは塩が挙げられる。

【0021】アミノ基を有するビニル化合物(2-a-ii)として、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノプロピルなどのアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アリルアミン、ジ(メタ)アリルアミン、メチルジ(メタ)アリルアミン、トリ(メタ)アリルアミン、ジメチルジ(メタ)アリルアンモニウムクロリドなどのアミノ基を有し、同一又は異種の(メタ)アリル基を有する化合物類が挙げられる。

【0022】水酸基を有するビニル化合物(2-a-iii)として、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アリルアルコール、乳酸(メタ)アリル、グリセリンの(メタ)アクリル酸モノエステル、ペンタエリスリトールの(メタ)アクリル酸モノエステルなどの水酸基を有するビニル化合物が挙げられる。特に(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0023】酸基、酸無水物基、酸の塩の基、アミノ基および水酸基のいずれの官能基も有しないビニル化合物(2-b)としては、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン類、 $\alpha$ -メチルスチレン類、シアノ基を有するビニル化合物類、不飽和結合を有する脂肪族炭化水素類、ビニルエーテル、ビニルエステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、ビニルシラン類などを挙げる事が出来る。

【0024】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、アルコールの炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸iso-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の炭素数が1~8の飽和脂肪族アルコールからなる

アクリル酸エステル類が挙げられる。

【0025】メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸iso-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の炭素数が1~8飽和脂肪族アルコールからなるメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0026】(メタ)アクリル酸エステルとして好ましくは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸iso-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0027】特に好ましくはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸iso-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0028】さらにベンジル(メタ)アクリレートなど芳香族基を含む(メタ)アクリル酸エステル類、アリル(メタ)アクリレート、メタアリル(メタ)アクリレートなど(メタ)アリル基を含む(メタ)アクリル酸エステル類、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート、1-位のみが水素置換されたパーフルオロアルコールの(メタ)アクリレートなどのハロゲン化されたアルコール成分からなる(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることが出来る。

【0029】上記スチレン類としては、スチレン、オルソ又はパラクロロスチレン、オルソ又はパラメチルスチレン、オルソ又はパラメチルスチレン、オルソ又はパラクロロメチルスチレン等芳香族環がハロゲン又はアルキル基又はハロゲン化アルキル基で置換されたスチレン類が挙げられる。

【0030】上記 $\alpha$ -メチルスチレン類としては、 $\alpha$ -メチルスチレン又はパラクロロ $\alpha$ -メチルスチレン、オルソ又はパラクロロメチル $\alpha$ -メチルスチレン等芳香族環がハロゲン又はアルキル基又はハロゲン化アルキル基で置換された $\alpha$ -メチルスチレン類が挙げられる。

【0031】上記シアノ基を有するビニル化合物類としては、(メタ)アクリロニトリルなどを挙げることが出来る。上記不飽和結合を有する脂肪族炭化水素類としては、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン等のビニル化合物が挙げられる。

【0032】上記ビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、N-アミルビニルエーテル、イソアミノビニルエーテルなどが挙げられる。上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、長鎖カルボン酸ビニル(シェルジャパン社商品名ベオバ10、ベオバ9)などのビニルエステル類などが挙げられる。

【0033】上記マレイン酸エステルとしては、ジメチルマレイン酸、ジエチルマレイン酸、ジブチルマレイン酸などの飽和脂肪族炭化水素アルコールのマレイン酸エステルが挙げられる。上記フマル酸エステルとしては、ジメチルフマル酸、ジエチルフマル酸、ジブチルフマル酸などの飽和脂肪族炭化水素アルコールのフマル酸エステル類が挙げられる。

【0034】上記ビニルシラン類としては、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、トリフェニルビニルシランなどの脂肪族または芳香族炭化水素で置換されたビニルシラン類が挙げられる。

【0035】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)における全モノマーに占めるビニル化合物(2)の量は10~90重量%、好ましくは20~85重量%、更に好ましくは20~80重量%の範囲が適当である。ビニル化合物(2)の量が90重量%を越えると架橋密度が不十分なため、高温時の融着性が生じるか、或いは室温での粘着性が生じ実用的に粉体としての取扱いが困難となるばかりでなく、本発明のトナーの改善効果が有効に発現しなくなる。ビニル化合物(2)の量が10重量%未満では微粒子製造の際の重合反応がきわめて遅くなり、多量の開始剤を必要とするなど実用的ではない。

【0036】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)における官能基含有ビニル化合物(2-a)の量は、通常0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.1~3重量%の範囲であってよい。

【0037】本発明に係る架橋共重合体微粒子は実質的に球状であり、走査電子顕微鏡などによる観察から確認される。またその平均粒径は、該架橋共重合体有機微粒子(B)の製造の効率性、あるいは微粒子の単位重量当りのトナー表面への被覆率に起因する各種部材への汚染防止やクリーニング性向上の観点から、0.01~0.2 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.15 $\mu$ mの範囲が適当である。

【0038】本発明の架橋共重合体有機微粒子(B)は、例えば本発明者らに関わるWO97/04016に従って、又はこれに準じて乳化重合によって製造することが出来る。すなわち本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)含有水系エマルションは、水中上記(1)、(2)モノマーを乳化剤及び重合開始剤の存在下で加熱することによって得られる。その際実質的に一工程とし

て予め非架橋性のモノマーでシード重合体を製造する工程を採用しないことが本発明の範囲の粒径の微粒子を得るためには好ましい方法である。またその際使用される乳化剤はカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系、アニオン-ノニオン混合系もしくは複合系の界面活性剤、あるいはラジカル重合反応性基を有する反応性乳化剤など、いずれも用いることが出来るが、アニオン系、アニオン-ノニオン混合系がより好ましい。使用される乳化剤の量は、全モノマーに対して0.1~10重量%、好ましくは0.2~7重量%の範囲が好ましいが、得られる架橋共重合体有機微粒子(B)の吸湿性の程度を、本発明の効果を損なわない範囲とする為には、更に0.2~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.2~2重量%の範囲が好ましい。本発明に用いられる重合開始剤は水可溶型のラジカル発生剤が好ましく、その使用される量は通常モノマーに対して0.01~5重量%であるが、好ましくは0.02~3重量%、更に好ましくは0.03~2重量%、特に好ましくは0.05~1重量%の範囲が好ましい。反応終了後該エマルションはアンモニア等のアルカリで中性ないしアルカリ性にしてもよい。又、共重合反応で直接得られた架橋共重合体有機微粒子(B)を共重合反応後その反応系について、又は共重合反応後エマルションを乾燥して得られる架橋共重合体有機微粒子粉体について、別途化学反応を加えることにより成分組成を変換した場合でも、最終的に得られる架橋共重合体有機微粒子中の(1)成分と(2)成分の組成範囲が本発明の範囲にある限り本発明の範囲に含まれる。

【0039】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)は、乳化重合によって製造されたエマルションにおける架橋共重合体有機微粒子(一次粒子)であってよいし、又該架橋共重合体有機微粒子は、エマルション中の粒子が凝集して形成された粒子(二次粒子)であってよい。本発明の架橋共重合体微粒子を粉体化して配合する場合、通常凝集して一体化した二次粒子のままで、又は二次粒子を構成している一次粒子の状態のいずれの形態でトナーに混合してもよい。該架橋共重合体有機微粒子を粉体化する方法としては、例えば凍結乾燥、塩析、スプレッドライヤー、減圧乾燥等の方法が挙げられる。

【0040】本発明の電子写真用トナーを製造するにあたって特に好ましい実施形態としては、先ず結着樹脂、着色剤としての顔料は又は染料、必要に応じて荷電制御剤、磁性体、その他の添加剤等をヘンシエルミキサー、ボールミル等の混合機により充分前混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶解、混和及び練肉して、樹脂類を互いに分散又は相溶させた後、必要に応じてその中に更に荷電制御剤、磁性体、顔料、染料その他の添加剤を分散又は相溶させ、冷却固化後、粉碎及び分散を行なってトナーを得る方法が挙げられる。又、いわゆる懸濁重合法又は乳化重

合法と称せられるトナー製造法においては上記配合物を含むトナー樹脂モノマーを直接重合せしめ、必要に応じ分級を行なってトナーを得ることも可能である。

【0041】この様に形成したトナーに、本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)、及び必要に応じその他の添加剤をヘンシエルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明の電子写真用トナーが得られる。その際本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)とともに無機微粒子(C)を合わせて添加することも本発明の好ましい形態の一つである。その場合、上記混合においては予め架橋共重合体有機微粒子(B)及び無機微粒子(C)、及び必要に応じその他の添加剤をヘンシエルミキサー等の混合機により粉碎混合せしめた後、上記形成されたトナーに混合させ、再度ヘンシエルミキサー等で混合させる方法も挙げられる。その際予備混合プロセスと最終混合プロセスは必要に応じ任意に組み合わせる逐次的に行なう方法も本発明の範囲を超えるものではない。

【0042】上記混合において、本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)の添加量は上記形成したトナー100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.02~7.0重量部、より好ましくは0.02~5.0重量部、更に好ましくは0.02~4.0重量部、特に好ましくは0.02~3.0重量部の範囲で用いることが出来る。本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)は1種類だけを用いることに限定されるものではなく、複数の種類を併用することができる。

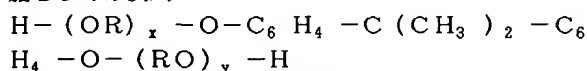
【0043】上記混合において、無機微粒子(C)が添加される場合は、その添加量は、上記形成したトナー100重量部に対し0.05~10重量部、より望ましくは0.05~5.0重量部、更に好ましくは0.05~4.0重量部、特に好ましくは0.05~3.0重量部の範囲で用いることが出来る。

【0044】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)の添加法において、予め形成したトナーに添加する上記方法、すなわちトナー粒子の表面近傍に付着ないし添加するいわゆる外添の形態が好ましいが、該架橋共重合体有機微粒子(B)を先に決着樹脂に添加、混練してトナーを形成し、該架橋共重合体有機微粒子(B)をトナー粒子の内部に添加する、いわゆる内添の形態も本発明の範囲を超えるものではない。

【0045】本発明に係る電子写真用トナーに用いられる結着樹脂としては特に限定されるものではなく、従来トナーの分野において使用されている各種のものを用いることが出来る。例えばそれらの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレンビニルトルエン共重合体等のスチレン及びその置換体の単独重合体及びそれらの共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共



重合体、スチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のモノマーとのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素、石油樹脂、塩素化パラフィン等を単独または混合して使用出来る。本発明の実施上特に好ましい結着樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂及びポリエステル系樹脂がある。ポリエステル系樹脂としては次式



(式中 $\text{C}_6\text{H}_4$ はパラ位で置換されたベンゼン環であり、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつ $x+y$ の平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを少なくとも共縮重合したポリエステル樹脂が好ましい。

【0046】また、本発明に係る電子写真用トナーにおいては、必要に応じてトナーの帯電性を維持させる為に、荷電制御剤を使用することも出来、従来公知の負あるいは正の荷電制御剤が用いられる。例えば当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。トナーを負荷電性に制御する荷電制御剤としては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が良好であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体がある。その他、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、又は、ビスフェノール等の誘導体類等がある。

【0047】トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロボレート等の4級アンモニウム

塩、及びこれらの類縁体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、又は、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料等がある。(尚、レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングストモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等が使用出来る。)その他、高級脂肪酸の金属塩、アセチルアセトン金属錯体やジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシドやジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート等があり、これらを単独で或いは2種類以上組み合わせ用いることが出来る。これらの中でもニグロシン、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0048】又、熱ロールによる定着時のり離型性を改良する目的で、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を、結着剤樹脂100重量%に対し0.5~10重量%程度加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

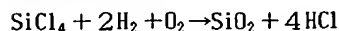
【0049】又、本発明に係る電子写真用トナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナー着色剤は周知であって、例えば、顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー及びインダンスレンブルー等がある。これらの顔料は定着画像の光学濃度を維持するのに必要にしてかつ充分な量が用いられる。例えば樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは2~10重量部程度添加する。又、同様の目的で更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン染料、メチン系染料等が挙げられ、樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.3~3重量部の添加量がよい。

【0050】本発明におけるトナー粒子(A)及び平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の実質的に球状の架橋共重合体有機微粒子(B)を有する電子写真用トナーにおいて、本発明の効果を損なわない範囲で添加されることの出来る無機微粒子(C)としては公知のものが用いられるが、中でもシリカ、アルミナ、チタニア或いはその酸化複合物の中から選ばれることが好ましい。更にそれらは疎水化されたものが好ましい。上記無機微粒子(C)の例中、特に好ましい無機微粒子としてシリカ粒子が挙げられる。特に疎水性のものが好ましい。

【0051】好ましいシリカ粒子としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものであ



る。例えば四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、その製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンなどの他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合粉体を得ることも可能であり、それらも含有する。その平均の一次粒径として、 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、 $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内のシリカ粉体を利用するのがよい。本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

(日本アエロジル社) AEROSIL ; 130, 200, 300, 380, TT600, MOX170, MOX80, COK84

(CABOR Co. 社) Ca-O-SiL; M-5, MS-7, MS-75, HS-5, EH-5

(WACKER-CHEMIE GMBH社) Wacker HDK N 20 ; V15, N 20E, T30, T40

(ダウコーニングCo.社) D-C Fine Silica

(Fransil 社) Fransol

【0052】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。疎水化方法としてはシリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の有機ケイ素化合物で処理する。

【0053】その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、アロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。その処理シリカ微粉体の粒径としては0.

$0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500 (タルコ社)、AEROSIL R-972 (日本アエロジル社) などがある。

【0054】更に、本発明の電子写真用トナーは、上記した本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)及び無機微粒子(C)以外の添加剤も必要に応じて使用することが出来る。他の添加剤としては、例えば、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンなどの滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムが好ましい。その他ケーキング防止剤、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズなどの導電性付与剤、或いは逆極性の白色微粒子などを必要に応じて用いることが出来る。

【0055】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)を混合させた電子写真用トナーは、キャリアーとトナーとを有するいわゆる二成分系電子写真用トナーであっても又キャリアーを用いないいわゆる一成分系電子写真用トナーであっても良い。本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)を混合させた電子写真用トナーが二成分系電子写真用トナーである場合には、該電子写真用トナーをキャリアーと混合して用いられる。この場合、トナーとキャリアー粉との混合比は、トナー濃度として $0.1 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量%、更に好ましくは $3 \sim 5$ 重量%の範囲である。この際に使用しうるキャリアーとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等、及びこれらをフッ素樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコン系樹脂等で処理したもの等が挙げられる。電子写真用トナーに混合して用いることのできるキャリアーとしては、平均粒径がトナーの粒径とほぼ同じか、ないし約 $500 \mu\text{m}$ までの粒子がある。

【0056】本発明に係る架橋共重合体有機微粒子(B)を混合させた電子写真用トナーが一成分系電子写真用トナーである場合には、該電子写真用トナーは磁性材料を含有させた磁性トナーとなる。この場合、含有される磁性材料は着色剤の役割も兼ねている。トナー中に含める磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの酸化鉄；鉄、コバルトニッケルの様な金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの金属との合金およびその混合物などが挙げられる。また、これらの強磁性体は、平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度のものが使用され、トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100重量部に對し約20~200重量部、特に好ましくは40~150

重量部程度が良い。

【0057】本発明の電子写真用トナーは感光体あるいは静電記録体に形成された静電潜像を現像することができる。すなわち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコン等の無機光導電材料、フタシロアニン顔料、ビスアゾ顔料等の有機光導電材料からなる感光体をコロナ放電法或いは接触帯電法などの方法で帯電させた後、該感光体に電子写真的に静電潜像を形成し、あるいはポリエチレンテレフタレートのような誘導体を有する静電記録体に針状電極等により静電潜像を形成し、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法等の現像方法によって、該静電潜像に本発明の電子写真トナーを付着させトナー像を形成する。このトナー像は紙等の転写材に転写後、定着して複写物となり、感光体等の表面に残留するトナーはクリーニングされる。クリーニング法としてはブレドクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニングなど種々の方法を用いることができる。

【0058】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に

ドデシルベンゼンスホン酸ソーダ (第一工業製薬(株)製商品名「ネオゲンR」)	2.2 g
イオン交換水	250 g
別に次の組成の乳化モノマーを用意した。	
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	5.0 g
水	180 g
ジアリルフタレート(DAP)	90 g (25%モノマー)
アクリル酸エチル(EA)	266 g (74%モノマー)
アクリル酸(AA)	3.6 g (1.0%モノマー)

セパラブルフラスコの内温を70℃に加熱し、半月型攪拌翼で300rpmの攪拌下、窒素置換を十分に行った後、用意した乳化モノマーの10%を仕込み、過硫酸アンモニウム0.54gを水10gに溶かした溶液を加え1時間反応を行い、続いて残りの乳化モノマーを4時間で逐次添加した。触媒添加から9時間、70℃での重合を行った。得られたエマルションは固形分濃度45%、重合率DAP94.1%、EA100%、平均粒径11

ドデシルベンゼンスホン酸ソーダ (第一工業製薬(株)製商品名「ネオゲンR」)	1.9 g
イオン交換水	310 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	4.5 g
水	160 g
ジアリルフタレート(DAP)	192 g (60%モノマー)
アクリル酸エチル(EA)	125 g (39%モノマー)
アクリル酸(AA)	3.2 g (1.0%モノマー)

セパラブルフラスコの内温を70℃に加熱し、半月型攪拌翼で300rpmの攪拌下、窒素置換を十分に行った後、用意した乳化モノマーの10%を仕込み、過硫酸アンモニウム1.12gを水10gに溶かした溶液を加え

具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の例により何ら制限されるものではない。

【0059】架橋共重合体有機微粒子(B)の調製を以下の参考例に示す。参考例中、%は重量基準であり、各測定項目は以下の方法による。

重合率

ガスクロマトグラフィー(カラム:CBP-1)にて残存モノマー[ジアリルフタレート(DAP)、アクリル酸エチル(EA)]の重量を測定し、以下の計算で求めた。

重合率(%) = (仕込みモノマー重量 - 未反応モノマー重量) × 100 / 仕込みモノマー重量

平均粒径

平均粒子径はレーザー粒径解析システムPHOTON CORRELATOR LPA-3000(大塚電子(株)製)を用いて測定した。

【0060】参考例1

攪拌器、温度計、コンデンサー、ガス導入口およびサンプリング口を備えた1Lセパラブルフラスコ中へ次に示す材料を加え、乳化剤水溶液を調製した。

7nmであった。得られたエマルションを5.6%アンモニア水でPH7.0に中和した後、スプレードライヤー((株)坂本技研製R-3型)にて乾燥し、平均粒径が20~40μmの白色球状粉体を得た。

【0061】参考例2

攪拌器、温度計、コンデンサー、ガス導入口およびサンプリング口を備えた1Lセパラブルフラスコ中へ次に示す材料を加え、乳化剤水溶液を調製した。

1時間反応を行い、続いて残りの乳化モノマーを4時間で逐次添加した。触媒添加から9時間、70℃での重合を行った。得られたエマルションは固形分濃度40%、重合率DAP90.5%、EA100%、平均粒径91

nmであった。得られたエマルジョンを5.6%アンモニア水で中和した後、スプレードライヤー（（株）坂本技研製R-3型）にて乾燥し、平均粒径が20~40 $\mu$ mの白色球状粉体を得た。

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

2.2g

（第一工業製薬（株）製商品名「ネオゲンR」）

イオン交換水

250g

別に次の組成の乳化モノマーを用意した。

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

5.0g

水

180g

ジアリルフタレート（DAP）

18g（5%モノマー）

アクリル酸エチル（EA）

338g（94%モノマー）

アクリル酸（AA）

3.6g（1.0%モノマー）

セパラブルフラスコの内温を70℃に加熱し、半月型攪拌翼で300rpmの攪拌下、窒素置換を十分に行った後、用意した乳化モノマーの10%を仕込み、過硫酸アンモニウム1.12gを水10gに溶かした溶液を加え1時間反応を行い、続いて残りの乳化モノマーを4時間で逐次添加した。触媒添加から9時間、70℃での重合を行った。得られたエマルジョンは固形分濃度45%、重合率DAP95.2%、EA98.2%、平均粒径143nmであった。得られたエマルジョンを5.6%アンモニア水で中和した後、凍結乾燥にて乾燥し、ゴム様の固体を得た。

#### 【0063】実施例1~4

スチレン-アクリル共重合体樹脂を結着樹脂とし、着色剤にカーボンブラックを用いた平均粒径10 $\mu$ mのトナ

#### 【0062】参考例3

攪拌器、温度計、コンデンサー、ガス導入口およびサンプリング口を備えた1Lセパラブルフラスコ中へ次に示す材料を加え、乳化剤水溶液を調製した。

ー100重量部に対し、参考例1~2で製造された有機微粒子粉体及び／又はシリカ粒子を表1に示した量だけ配合し、ヘンシェルミキサーにて混合し、それぞれ本発明の電子写真用トナーT-1~T-4を得た。

#### 【0064】実施例5

ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、着色剤にカーボンブラックを用いた平均粒径8 $\mu$ mのトナー100重量部に対し、参考例2で製造された有機微粒子粉体を0.5重量部及びシリカ粒子を0.2重量部だけ配合し、ヘンシェルミキサーにて混合し、本発明の電子写真用トナーT-5を得た。実施例1~5の電子写真用トナーの組成を表1に示す。

#### 【0065】

##### 【表1】

表1

実施例	1	2	3	4	5
トナー（A）	100	100	100	100	100
結着樹脂	スチレン-アクリル樹脂	スチレン-アクリル樹脂	スチレン-アクリル樹脂	スチレン-アクリル樹脂	ポリエステル樹脂
架橋共重合体有機微粒子（B）					
参考例1	0.7				
参考例2		0.5	2.0	1.2	0.5
無機微粒子（C）					
シリカ粒子	0.3	0.3	—	0.1	0.2
電子写真用トナー	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5

#### 【0066】実施例6~10

実施例1~5で得られた電子写真用トナーT-1~T-5を、酸化鉄粉がスチレン-アクリル共重合体樹脂でコートされた平均粒径100 $\mu$ mのキャリアーにそれぞれ配合及び混合し、対応する現像剤を得た。市販の電子写真複写機を利用して、上記現像剤を仕込み、常態環境下として室温20℃、湿度50%を設定し、7万枚の連続複写試験を行ない、複写画像におけるブラックスポットの発生と画質、感光体面の傷の発生、及び転写効率を判定した。原稿として黒色部の面積率が9%の文字原稿を用いた。

#### 【0067】実施例11~12

高温高湿環境として室温31℃、湿度85%を、低温低湿環境として室温15℃、湿度10%をそれぞれ設定し、実施例4に対応する電子写真用トナーT-4を用いた以外は実施例6と同様にして現像剤を得、連続複写試験を行い、判定した。実施例6~12の判定結果を表2に示す。

#### 【0068】判定項目

1) 複写画像のブラックスポットの発生；

○；発生せず、△；若干発生、△；多量発生

2) 複写画像の画質

○；均一で良好な画像、△；若干不均一な画像、×；不均一な画像

## 3) 感光体面の傷発生

○; 全くなし、△; 若干発生、×; 多量発生

## 4) 転写効率

7万枚の連続複写試験において、その前後におけるトナーホッパー内のトナー量の差からトナー消費量を求め、一方クリーニング工程において回収されたトナー量から

トナー回収量を求め、次式より転写効率を求めた。

$$\text{転写効率}(\%) = [(\text{トナー消費量}) - (\text{トナー回収量})] \times 100 / (\text{トナー消費量})$$

○; 85%以上、△; 70~85%、×; 70%以下  
【0069】

【表2】

表2

実施例	6	7	8	9	10	11	12
電子写真用トナー	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-4	T-4
環境条件	常態環境	常態環境	常態環境	常態環境	常態環境	高温高湿	低温低湿
複写画像							
ブラックスポットの発生	○	○	○	○	○	○	○
画質	○	○	○	○	○	○	○
感光体面の傷の発生	○	○	○	○	○	○	○
転写効率	○	○	○	○	○	○	○

## 【0070】比較例1

スチレン-アクリル共重合体樹脂を結着樹脂とし、着色剤にカーボンブラックを用いた平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナー100重量部に対し、参考例3で製造された有機微粒子粉末を0.7重量部及びシリカ粒子を0.3重量部だけ配合し、ヘンシェルミキサーにて混合し、比較例1に対応する電子写真用トナーS-1を得た。比較例1に対応する電子写真用トナーS-1を用いた以外は、実施例6と同様にして現像剤を得、連続複写試験を行ない、判定結果を表3に示した。

## 【0071】比較例2

スチレン-アクリル共重合体樹脂を結着樹脂とし、着色剤にカーボンブラックを用いた平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナー100重量部に対し、シリカ粒子を1.2重量部だけ配合し、ヘンシェルミキサーにて混合し、比較例2に対応する電子写真用トナーS-2を得た。比較例2に対応する電子写真用トナーS-2を用いた以外は、実施例11と同様にして現像剤を得、連続複写試験を行ない、判定結果を表3に示した。

## 【0072】

【表3】

表3

比較例	1	2
電子写真用トナー	S-1	S-2
環境条件	常態環境	高温高湿
複写画像		
ブラックスポットの発生	×	○
画質	△	△
感光体面の傷の発生	○	△
転写効率	×	△

## 【0073】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、コロナ帯電法または接触部材法での一次帯電および転写プロセスにおいて、高温高湿下あるいは低温低湿下等の環境の影響を受けにくく、感光体、帯電部材、クリーニング部材への汚染や破損が低減し、クリーニング性も向上するので、結果として多枚数の連続複写においても安定して良好な転写画像を与える。